

## IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Shunichi SEKI et al.

Application No.: 10/613,081

Filed: July 7, 2003

Docket No.: 116462



For: COMPOSITION, ORGANIC CONDUCTIVE LAYER INCLUDING COMPOSITION, METHOD FOR MANUFACTURING ORGANIC CONDUCTIVE LAYERS, ORGANIC EL ELEMENT INCLUDING ORGANIC CONDUCTIVE LAYER, METHOD FOR MANUFACTURING ORGANIC EL ELEMENTS, SEMICONDUCTOR ELEMENT INCLUDING ORGANIC CONDUCTIVE LAYER, METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR ELEMENTS, ELECTRONIC DEVICE, AND ELECTRONIC APPARATUS

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications filed in the following foreign country(ies) is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2002-226563, filed August 2, 2002; and

Japanese Patent Application No. 2002-329348, filed November 13, 2002.

In support of this claim, certified copies of said original foreign applications:

  X   are filed herewith.

           were filed on        in Parent Application No.        filed       .

           will be filed at a later date.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these documents.

Respectfully submitted,

A handwritten signature in black ink, appearing to read "J. A. Oliff".

James A. Oliff

Registration No. 27,075

Michael Britton

Registration No. 47,260

JAO:MB/gam

Date: October 7, 2003

**OLIFF & BERRIDGE, PLC**  
**P.O. Box 19928**  
**Alexandria, Virginia 22320**  
**Telephone: (703) 836-6400**

**DEPOSIT ACCOUNT USE  
AUTHORIZATION**

Please grant any extension  
necessary for entry;  
Charge any fee due to our  
Deposit Account No. 15-0461

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年   8 月   2 日  
Date of Application:

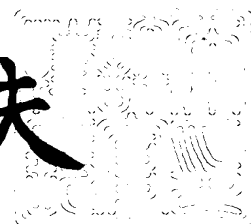
出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 2 2 6 5 6 3  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 2 - 2 2 6 5 6 3 ]

出   願   人            セイコーエプソン株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年   7 月 2 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 8 6 7 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 J0092675

【提出日】 平成14年 8月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B 33/10  
H05B 33/14  
C08G 61/02  
C09D 11/00  
C09D165/04  
C09K 11/06

【発明の名称】 組成物とこれを用いた有機導電性膜及びその製造方法、  
該有機導電性膜を備えた有機EL素子及びその製造方法  
、該有機導電性膜を備えた半導体素子及びその製造方法  
、電子装置並びに電子機器

【請求項の数】 26

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株  
式会社内

【氏名】 関 俊一

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株  
式会社内

【氏名】 桑城 伸語

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株  
式会社内

【氏名】 木村 秀之

## 【特許出願人】

【識別番号】 000002369

【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100089037

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 隆

## 【代理人】

【識別番号】 100064908

【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100110364

【弁理士】

【氏名又は名称】 実広 信哉

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9910485

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 組成物とこれを用いた有機導電性膜及びその製造方法、該有機導電性膜を備えた有機EL素子及びその製造方法、該有機導電性膜を備えた半導体素子及びその製造方法、電子装置並びに電子機器

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機導電性材料と少なくとも1種以上の溶媒から構成されており、粘度の変化率が調合30日後において±5%以下であることを特徴とする組成物。

【請求項2】 前記溶媒は、グリコール系の溶剤を含むことを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 前記グリコール系の溶剤が前記溶媒に占める濃度は、重量%で、40以上55以下であることを特徴とする請求項2に記載の組成物。

【請求項4】 前記グリコール系の溶剤は、ジエチレングリコール又はその混合物であることを特徴とする請求項2に記載の組成物。

【請求項5】 前記グリコール系の溶剤は、モノエチレングリコール又はその混合物であることを特徴とする請求項2に記載の組成物。

【請求項6】 前記グリコール系の溶剤は、トリエチレングリコール又はその混合物であることを特徴とする請求項2に記載の組成物。

【請求項7】 前記有機導電性材料は、ポリチオフェン誘導体であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項8】 前記有機導電性材料は、ポリジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸との混合物であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項9】 前記有機導電性材料は、ポリアニリンとポリスチレンスルホン酸との混合物であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項10】 前記溶媒は、アセチレングリコール系の界面活性剤を含むことを特徴とする請求項2に記載の組成物。

【請求項11】 前記アセチレングリコール系の界面活性剤の濃度は、重量%で、0.01以上0.1以下であることを特徴とする請求項10に記載の組成物。

【請求項 12】 前記アセチレングリコール系の界面活性剤の沸点は、該界面活性剤とともに前記溶媒を構成する溶剤の沸点と同等もしくはそれ以下であることを特徴とする請求項 10 に記載の組成物。

【請求項 13】 前記アセチレングリコール系の界面活性剤は、3, 5-ジメチル-1-オクチン-3-オールであることを特徴とする請求項 10 に記載の組成物。

【請求項 14】 請求項 1 乃至 13 のいずれか 1 項に記載の組成物から形成されたことを特徴とする有機半導体膜。

【請求項 15】 請求項 1 乃至 13 のいずれか 1 項に記載の組成物を用い、インクジェット法で該組成物を塗り分けて形成する塗布工程を具備したことを特徴とする有機導電性膜の製造方法。

【請求項 16】 前記塗布工程の後に、溶媒を除去するための乾燥工程を具備したことを特徴とする請求項 15 に記載の有機導電性膜の製造方法。

【請求項 17】 前記乾燥工程は、減圧雰囲気にて行われることを特徴とする請求項 16 に記載の有機導電性膜の製造方法。

【請求項 18】 前記減圧雰囲気は、圧力が  $10^{-5}$  Torr 以下で、かつ、温度が略室温であることを特徴とする請求項 17 に記載の有機導電性膜の製造方法。

【請求項 19】 前記乾燥工程の後に、 $100^{\circ}\text{C}$  以上の温度で熱処理する加熱工程を具備したことを特徴とする請求項 16 に記載の有機導電性膜の製造方法。

【請求項 20】 前記加熱工程における熱源として赤外線を用いることを特徴とする請求項 19 に記載の有機導電性膜の製造方法。

【請求項 21】 正孔注入輸送層が、請求項 14 に記載の有機導電性膜であることを特徴とする有機 EL 素子。

【請求項 22】 請求項 14 に記載の有機導電性膜を用いて正孔注入輸送層を形成する方法がインクジェット法であることを特徴とする有機 EL 素子の製造方法。

【請求項 23】 少なくとも請求項 21 に記載の有機 EL 素子と該有機 EL

素子の駆動回路とから構成されることを特徴とする電子装置。

【請求項 24】 請求項 23 に記載の電子装置を備えたことを特徴とする電子機器。

【請求項 25】 集積回路を構成する導電部位のうち、ソース、ドレイン、ゲートおよび／又は配線が、請求項 14 に記載の有機導電性膜であることを特徴とする有機半導体素子。

【請求項 26】 請求項 14 に記載の有機導電性膜を用いて集積回路を構成する導電部位のうち、ソース、ドレイン、ゲートおよび／又は配線を形成する方法がインクジェット法であることを特徴とする有機半導体素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子デバイスをなす導電性膜形成用の組成物とこれを用いた有機導電性膜及びその製造方法、該有機導電性膜を備えた有機 EL 素子及びその製造方法、該有機導電性膜を備えた半導体素子及びその製造方法、電子装置並びに電子機器に関する。より詳細には、上記導電性膜は、電子回路や集積回路において電極や配線を構成する導電部位として用いられる。本発明に係る組成物は、各種塗布法の原材料として利用できるが、中でも該組成物から有機導電性膜を形成する場合にはインクジェット法が好適に用いられる。

【0002】

【従来の技術】

従来、電子回路や集積回路などに使われる配線の製造には、例えばフォトリソグラフィ法が用いられている。このリソグラフィ法は、予め導電性膜を塗布した基板上にレジストと呼ばれる感光材を塗布し、回路パターンを照射して現像し、レジストパターンに応じて導電性膜をエッチングすることで配線を形成するものである。このリソグラフィ法は真空装置などの大掛かりな設備と複雑な工程を必要とし、また材料使用効率も数％程度でそのほとんどを廃棄せざるを得ず、製造コストが高く、製造に要するエネルギー効率も低くなる傾向があった。

【0003】

上記の集積回路や薄膜トランジスタに利用される導電性膜パターンは銅、アルミニウムなどの金属やインジウム錫酸化物（ITO: Indium Tin Oxide）で、半導体膜パターンはシリコンで形成されることが多い。従来、そのパターン形成は、熱CVD法、プラズマCVD法、光CVD法などにより基板全面に導電性膜あるいは半導体膜を堆積した後、フォトリソグラフィ法にて不要な部分を除去することによって行われるのが一般的である。

#### 【0004】

しかしながら、上記CVD法とフォトリソグラフィ法との組合せによる薄膜パターンの形成方法には、プロセス面において以下の技術課題があった。

①原料がガス状であるため、薄膜を堆積する基板の表面上に例えば凹凸がある場合には、該基板上には膜厚や膜質が均一な薄膜は得られにくい。

#### 【0005】

②膜の形成速度が遅いため生産性が低い。

③プラズマCVD法などの場合は、複雑で高価な高周波発生装置や真空装置などが必須であり、製造設備の導入および維持管理に多額の費用を要する。

④フォトリソグラフィ法はそのプロセスが複雑であり、原料の使用効率も低いことから製造コストが高くなり、またそのプロセスで使用したレジストやエッチング液などは大量の廃棄物となるので処理コストも嵩む。

#### 【0006】

またシリコン薄膜パターンの形成方法の場合には、材料面において以下の技術課題があった。

⑤原料として、毒性や反応性の高いガス状の水素化ケイ素を用いるため取り扱いに難点がある。

⑥加えて、原料がガス状であるため密閉状の真空装置や配管系などが必要となる。一般にこれらの真空装置や配管系からなる設備は大掛かりなものとなり、またこのような設備はクリーンルーム内で稼働させるため、その維持費用も要する。

⑦上記真空装置や配管系はそれ自体が高価であると共に、その真空環境やプラズマ環境を維持しつつ所望の薄膜を形成するためには、多大なエネルギーを消費するため製品のコスト高に繋がっている。



## 【0007】

これに対して、米国特許 5132248 号には、導電性微粒子を分散させた液体（本願では組成物とも呼ぶ）をインクジェット法にて基板に直接パターン塗布し、その後熱処理やレーザー照射を行って導電膜パターンに変換する方法が開示されている。また、銀のナノ微粒子からなる分散インクを用いてインクジェット法で、プラズマディスプレイのバス、アドレス電極を形成する方法も報告されている [Tech. Digest of SID' 02, pp753(2002)]。これら方法によれば、上記フォトリソグラフィ法は不要となり、導電膜を形成するプロセスが大幅に簡単なものに置き換えることができ、さらには原材料の使用量も低減されるので、上述した電子回路や集積回路の製造方法として好ましく、製造コストの削減に寄与するものと期待されている。

## 【0008】

しかしながら、配線として使用するためには、導電性微粒子がある程度重なって厚膜化されて形成されることが必要である。すなわち、導電性微粒子が重なっていないと、導電性微粒子が互いに接触していない部分が断線等の原因となってしまう。また、厚膜化が不十分であると電気抵抗が高くなり、伝導性に劣る配線となってしまう。

ところが、導電性微粒子を分散させた液体をインクジェット法にて基板に直接パターン塗布する方法では、導電性微粒子を分散させた液体を用いるため、一定量の液体の吐出で塗布できる導電性微粒子の量には吐出時の粘度等の点から限界がある。一方、一度に多量の液体を吐出しようとする、配線の形成位置の制御が難しくなると共に、配線の線幅が大きくなり電子回路等の集積化の要請に反してしまう。

## 【0009】

上述したインクジェット法と同法で用いる組成物との関係については、以下の引例において多方面から技術的な検討がなされている。

(1) 特願平 10-248816 号公報には、極性溶剤と正孔注入輸送材料からなる組成物を用い、インクジェット法により正孔注入輸送層を形成する有機 EL 素子の製造方法が説明されている。

(2) 特願平11-134320号公報には、組成物を構成する溶媒として非プロトン性環状溶媒DMI, NMP等を用いた場合には、インクジェット法による組成物の吐出安定性が得られ、パターンニング性、成膜性も向上することが説明されている。

(3) 特開2000-91081号公報には、このPEDOT/PSSを正孔注入輸送層材料として用いることが説明されている。

#### 【0010】

(4) 特開2001-167878号公報には、組成物が高沸点のグリコール系溶剤を含有することによって、目詰まりを防止できることが記載されている。

(5) 特開2001-52861号公報には、揮発性(蒸気圧)を限定した溶剤を含む組成物を用いることで目詰まりが防止でき、更にはこの組成物を用いて膜を形成すると当該膜の平坦性が改善されると共に、界面が形成されるのを防げるということが説明されている。

#### 【0011】

これに対して、特表2002-500408号公報には、スクリーン印刷法で導電性コーティングを行う際に用いるペーストが開示されているが、ペーストは一般的に粘性が高いためインクジェット法で使用するには不向きな材料であると言わざるを得ない。

一方、川瀬らは、サイエンス誌において、インクジェット法で有機TFTを作製する際に、ソース電極やドレイン電極を形成する材料として、上述したPEDOT/PSSを利用する技術を開示している(Science 15 December 2000, Vol290 pp2123-2126)。

#### 【0012】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来、上述した導電性微粒子や導電性高分子などの、導電性材料、半導体材料を分散させた液体すなわち組成物は、液体を調合した時点では一定の粘度を有しているが、時間が経つにつれて、組成物の粘度が次第に変化し、組成物を吐出する際の粘度が調合時とはかけ離れたものとなる傾向があった。

このような組成物の粘度が経時的に大きな変化を生じると、吐出液滴量を制御

するのが困難になるばかりでなく、バンク間内における膜の平坦性が損なわれる問題が生じる。更に、組成物が経時変化を起こすということは、形成された導電性膜、半導体膜の特性も変化したものが得られる恐れがある。

#### 【0013】

一旦、このように非平坦な表層部をなしてしまうと、その後、いくら乾燥処理や加熱処理を行っても、その平坦性を改善することは難しい。例えば、この非平坦な表層部を備えた導電膜が配線として用いられる場合、この非平坦な箇所の存在は導電膜を通過する電子やホールの流れを乱す原因となり、安定した通電状態が得られず、ひいては長期信頼性の低下を招くことが懸念される。

さらに、この非平坦な表層部を備えた導電膜上に、何らかの膜を積層する場合は、この導電膜の形状の影響を受け、その上に設けた膜も平坦性を失ってしまう。このような導電膜とその上に積層した膜を含む電子回路や集積回路は、稼働時の安定性はおろか、長期信頼性にも乏しいと言わざるを得ない。

したがって、従来の組成物は、安定した粘度を備えることが困難なため、インクジェット法による膜パターンの形成ならびにそれによって得られる素子特性に支障を来していた。

#### 【0014】

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、インクジェット法で形成した膜の表面形状の平坦化更には、上記方法により形成される機能膜の特性、素子特性の信頼性を図るため、経時変化の少ない粘度を備えた組成物とこれを用いた有機導電性膜及びその製造方法、該有機導電性膜を備えた有機EL素子及びその製造方法、該有機導電性膜を備えた半導体素子及びその製造方法、電子装置並びに電子機器等を提供することを課題とする。

#### 【0015】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は上記課題を解決するために、有機導電性材料と少なくとも1種以上の溶媒から構成されてなり、粘度の変化率が調合30日後において±5%以下であることを特徴とする組成物を提供する。

上記構成による組成物は、従来に比べて極めて長期間、その粘度を安定に維持

できるので、この組成物を用いて塗膜を形成した際は、その厚みの経時変化を著しく抑制することが可能となり、信頼性の高い導電性膜、半導体膜、半導体素子を得ることができる。

また、上記構成の組成物は、その粘度の変化率が小さいことから、長期保存性に優れるとともに、量産により低コスト化が望めるので、組成物単体としての販売が可能であり、広い産業分野に貢献できる。

#### 【0016】

本発明に係る組成物を構成する溶媒は、グリコール系の溶剤を含むことにより、上述した組成物の粘度の変化率を大幅に低減できるので望ましい。その際、当該グリコール系の溶剤が前記溶媒に占める濃度を、重量%で、40以上55以下とすることにより、この組成物をインクジェット法でノズル孔から吐出する際の目詰まりが改善されると共に、吐出後に曲がることなく直線的に飛翔して膜を形成することが可能となり、ひいては作製した膜の平坦性や表面プロファイルが改善される。従って、例えば、この膜を正孔注入輸送層として用いた有機EL素子は、その画素内平坦性が大幅に改善される。

上記グリコール系の溶剤として望ましい材料は、ジエチレングリコール又はその混合物、モノエチレングリコール又はその混合物、並びにトリエチレングリコール又はその混合物である。

#### 【0017】

本発明に係る組成物を構成する有機導電性材料としては、ポリチオフェン誘導体、ポリジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸との混合物、或いはポリアニリンとポリスチレンスルホン酸との混合物が好適な材料として挙げられる。

また、本発明に係る組成物を構成する溶媒は、アセチレングリコール系の界面活性剤を含むことにより、上記材料のその分散性をより良くすることができる。さらに組成物の表面張力を下げ、下地基板上での濡れ性を向上させることができる。上記界面活性剤は泡が立ちにくい性質もあり、気泡が組成物内に混入することを防ぎ、均一な欠陥のない緻密な膜を形成することができる。特に、本発明に係る組成物が、濃度を、重量%で、0.01以上0.1以下としたアセチレング

リコール系の界面活性剤を含む場合、この組成物を用いて作製された膜はさらに優れた平坦性を実現できる。

#### 【0018】

さらには、上記アセチレングリコール系の界面活性剤の沸点は、該界面活性剤とともに前述した溶媒を構成する溶剤の沸点と同等もしくはそれ以下とすることにより、組成物を吐出して膜を作製した際の乾燥時間を、溶媒に合わせる事が可能となり、溶媒除去後に界面活性剤が残存するのを防ぐことができる。その結果、上記構成の組成物から作製された膜は、常に優れた平坦性、均一性を備えることができる。除去が難しい、例えば高沸点の界面活性剤を用いた場合、残留した界面活性剤が導電性膜、半導体膜の特性を損ねる場合がある。中でも、このようなアセチレングリコール系の界面活性剤としては、3，5－ジメチルー1－オクチン－3－オールが好適である。

#### 【0019】

本発明に係る有機導電性膜は、上述した組成物から形成されたことを特徴としている。

前述したように、本発明の組成物は、その粘度の変化率が調合30日後において±5%以下という極めて長期の安定性を備えていることによって、この組成物を原材料として有機導電性膜を作製した場合、膜形成の初期段階でその平坦性が達成されれば、当該平坦性が時間と共に損なわれるといった不具合が生じることがない。従って、上記構成からなる有機導電性膜は、その膜自体の量産性に優れており、形成後に膜の平坦化处理などを行う必要が無いため、製造コストの削減が図れる。また、該有機導電性膜が優れた平坦性を備えているため、その上に何らかの膜を積層して設ける場合、積層膜の材質に依存せず該積層膜も平坦化が図りやすくなるので、該有機導電性膜は複数の膜を積層して構成される電子デバイス用途に好適である。こうして得られる有機半導体素子、電子デバイスは信頼性の高いものとなる。

#### 【0020】

本発明に係る有機導電性膜の製造方法は、上述した組成物を用い、インクジェット法で該組成物を塗り分けて形成する塗布工程を具備したことを特徴としてい

る。

上述したとおり、本発明に係る組成物はその粘度の変化率が小さいという特徴を備えているので、インクジェット法でこの組成物を微細なノズル孔を通して吐出する場合、この組成物は、粘度変化に起因してノズル孔が詰まるという不具合は発生せず、ノズル孔から常に安定して吐出されるので、吐出作業の時間に依存せず、所望の吐出量が安定して得られる。特に、間欠的に塗り分けて膜を形成する塗布工程を用いる有機導電性膜の製造方法では、この組成物を採用することにより、その吐出量を高精度に制御できるので、膜厚の均一化が著しく図れる。

また、インクジェット法で組成物を塗り分けて形成する塗布工程を備えた有機導電性膜の製造方法は、逐次、組成の異なる組成物をノズル孔に供給することにより、または異なるノズルに異なる組成物を供給することにより、特性の異なる膜を形成可能とする。ゆえに、この構成からなる製造方法によれば、例えば伝導特性の異なる部位を基板上の所望の位置に容易に形成できる。

#### 【0 0 2 1】

上述した有機導電性膜の製造方法は、前記塗布工程の後に、溶媒を除去するための乾燥工程を具備したことを特徴としている。

溶媒を除去するための乾燥工程を設けることにより、塗布工程で形成した有機導電性膜から溶媒を取り除き、平坦で緻密な構造の膜が安定して得られる。

特に、上記乾燥工程は、減圧雰囲気で行うことにより、平坦に膜を形成しつつ膜からの溶媒除去の能力が向上する。そして、この減圧雰囲気を圧力が  $10^{-5}$  Torr 以下で、かつ、温度が略室温とすることによって、さらに短い時間で効率的に、平坦な有機導電性膜の形成が可能となる。

#### 【0 0 2 2】

また、本発明に係る有機導電性膜の製造方法は、前述した乾燥工程の後に、 $100^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で熱処理する加熱工程を具備したことを特徴としている。

乾燥工程により溶媒除去が行われた有機導電性膜に対して、 $100^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で熱処理する加熱工程を施すことで、有機導電性膜をより緻密なものにし、下地基板（下地層）あるいは上に積層される層との密着性を向上させることができる。また、この加熱工程は、得られた有機導電性膜からは、分散させる組成物に

加えてあった溶媒をより十分に除去する作用もある。

上記加熱工程における熱源として赤外線を用いることにより、有機導電性膜に熱源を接触させることなく、効率よく有機導電性膜を加熱処理できるので望ましい。

#### 【0023】

本発明に係る有機EL素子は、正孔注入輸送層として前記の有機導電性膜を用いたことを特徴としている。

上述した特徴、すなわち、平坦性、均一性に優れ、かつ、溶媒除去が十分に行われているという特徴を備えた有機導電性膜を正孔注入輸送層として用いることにより、素子効率が安定しており、素子寿命も長い有機EL素子が得られる。ここで、素子効率とは、単位電流あたりの発光輝度であり、素子寿命とは、一定の電流を素子に流し続けたとき、通電開始時における素子の発光輝度が半減する迄に要した時間である。

#### 【0024】

本発明に係る有機EL素子の製造方法は、上記有機導電性膜を用いて正孔注入輸送層を形成する方法がインクジェット法であることを特徴としている。

上記構成からなる有機EL素子の製造方法によれば、凹状の微小な面積を有する平坦な領域に、優れた平坦性を備えかつ十分に溶媒除去が行われた有機導電性膜からなる正孔注入輸送層をインクジェット法で容易に形成できる。

換言すれば、上記有機EL素子の製造方法は、材料が異なるものを、所望の場所に、高精度に成膜が可能なインクジェット法を用い、有機EL素子の素子効率や素子寿命を左右する正孔注入輸送層を簡便に作製できるので、従来の真空プロセスに用いた製造法に比べて素子作製の製造コストを大幅に削減できる。したがって、本発明に係る有機EL素子の製造方法は、安定した素子特性を備えた有機EL素子を安価に提供することが可能となる。

#### 【0025】

本発明に係る電子装置（有機EL装置とも呼ぶ）は、少なくとも前述した有機EL素子と該有機EL素子の駆動回路とから構成されることを特徴としている。

この構成による電子装置は、前述した有機EL素子が安定した素子特性を備え

ているので、この素子の駆動回路を加えることによって、長期信頼性を向上させることができる。

本発明に係る電子機器は、上記の電子装置を備えたことを特徴としている。

この構成からなる電子機器は、長期信頼性の向上した電子装置を使用しているので、電子機器自体の長寿命化が図れる。

#### 【0026】

本発明に係る有機半導体素子は、集積回路を構成する導電部位のうち、ソース、ドレイン、ゲートおよび／又は配線が、上述した有機導電性膜であることを特徴としている。

この構成からなる有機半導体素子であれば、集積回路を構成する導電部位のうち、ソース、ドレイン、ゲートおよび／又は配線が、上述したように、平坦性、安定性に優れた有機導電性膜で形成されているので、ソース、ドレイン、ゲートおよび／又は配線の中を移動する電子や正孔の阻害要因となるヒロック（製造プロセス中の熱処理や動作中の時間経過によって配線膜の表面に発生する突起物）などが形成されにくいので、安定した通電状態が長期にわたって維持できる。これにより、長期信頼性の高い有機半導体素子の提供が可能となる。

#### 【0027】

本発明に係る有機半導体素子の製造方法は、上述した有機導電性膜を用いて集積回路を構成する導電部位のうち、ソース、ドレイン、ゲートおよび／又は配線を形成する方法がインクジェット法であることを特徴としている。

この構成からなる有機半導体素子の製造方法であれば、インクジェット法という簡便にかつ精度よく膜を配置（パターニング）、形成できる方法により、上述した長期信頼性の高い有機半導体素子を形成可能なので、膜形成に大掛かりな真空プロセスを要する従来の製造方法に比べて、有機半導体素子の製造コストを大幅に低減できる。従って、本発明に係る有機半導体素子の製造方法は、安価な有機半導体素子の提供に貢献する。

#### 【0028】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る組成物について詳細に説明する。



本発明に係る組成物は、有機導電性材料と少なくとも1種以上の溶媒から構成されており、粘度の変化率が調合30日後において±5%以下であることを特徴としている。

上記組成物を構成する有機導電性材料と溶媒との組合せは、有機導電性材料の分子量などには依存せず、得られる組成物が導電性さえ備えていれば如何なる組合せであってもよい。

#### 【0029】

上記の有機導電性あるいは有機半導体材料に用いられる高分子系の材料としては、例えばポリジオキシチオフエンとポリスチレンスルホン酸の混合系、或いはポリアニリンとポリスルホン酸の混合系、ポリパラフェニレンビニレン前駆体、ポリピロール、及びこれらの誘導体などが例示される。また、低分子系の材料としては、例えば銅フタロシアニン (CuPc) や、1, 1-ビス-(4-N, N-ジトリルアミノフェニル) シクロヘキサン、トリス (8-ヒドロキシキノリノール) アルミニウム等が挙げられる。

#### 【0030】

溶媒には、上記有機導電性あるいは有機半導体と混在して液状体をなす組成物を形成する役割がある。このような溶媒としては、有機導電性あるいは有機半導体を均一に混在させるため等の理由から、材料に合せて種類の溶剤が使われる。その中でも高い導電性を示す高分子材料であるポリジオキシチオフエンとポリスチレンスルホン酸の混合系、或いはポリアニリンとポリスルホン酸の混合系においては、極性溶媒が好適に用いられる。極性溶媒としては、例えば、水、イソプロピルアルコール、ノルマルブタノール、 $\gamma$ -ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン及びその誘導体、ジエチレングリコール、モノエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール類、およびそれらのグリコールエーテル類などが挙げられる。

#### 【0031】

本発明者は、組成物の保存安定性に着目して上記組合せを研究した結果、有機導電性材料と少なくとも1種以上の溶媒とを調合して作製される組成物の場合、組成物の備える各種特性の中でも、粘度の変化率を抑えることがその保存安定性

に寄与することを見出した。特に、上記構成からなる組成物は、膜を作製する原材料として用いられるため、調合後の保存安定性が作製される膜質や膜形状などの膜特性に、さらにはこれらの膜から構成される素子の特性に大きく影響することが知られている。

### 【0032】

しかしながら、今までは、上記組合せからなる組成物の粘度の変化率が、この膜特性にどのような影響を及ぼしているかについては詳細な検討がなされていなかった。そこで、本発明者は、表1に示す2種類の組成物Aと組成物Bを作製し、その粘度の変化率を調べた。

### 【0033】

【表1】

	溶媒の成分	分量
組成物A	PEDOT-PSS分散液	28 g
	水	22 g
	ジエチレングリコール	50 g
	3, 5-ジメチル-1-オクチン-3-オール	100 $\mu$ g
組成物B	PEDOT-PSS分散液	28 g
	N-メチルピロリドン	22 g
	1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	50 g

### 【0034】

PEDOT-PSS分散液とは、3, 4-ポリエチレンジオキシチオフエン／ポリスチレンスルホン酸 (Baytron<sup>(P)</sup> P、バイエルン社製) である。

ジエチレングリコール (略称DEG) としては、関東化学社製の特級グレードを、3, 5-ジメチル-1-オクチン-3-オールとしては、AIRPRODUCTS社製のSF61を用いた。

N-メチルピロリドン（略称NMP）としては、関東化学社製の特級グレードを、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（略称DMI）としては、アルドリッチ社製の特級グレードを用いた。

表2は、上記2種類の組成物A、Bについて、その粘度の変化率を調べた結果である。表2の経過日数において、0日とは調合直後に測定したことを、経過日数1日とは調合から24時間後に測定したことを表す。

### 【0035】

【表2】

	組成物を調合した日からの経過日数							
	0	1	2	5	10	15	20	25
組成物A	0.0	0.2	0.1	0.1	0.3	1.0	1.5	1.0
組成物B	0.0	0.1	0.4	2.7	6.8	14.4	18.3	22.0

### 【0036】

表2から、組成物Aはその粘度の変化率を調合30日後において±2%以下の範囲内に留まることがわかった。一方、公知である組成物Bの場合、その粘度の変化率は調合から5日までは5%以下の範囲内に留まるが、10日以上経過すると急激に増加し、調合20日後には20%にも達することが確認された。

この結果から、組成物Aは粘度の安定性が極めて高く、調合後30日以上長時間にわたって長期的な保存性に優れていることが明らかとなった。これに対して、従来の組成物Bは、その粘度の変化率が調合20日後において±5%をはるかに越えてしまうことから、組成物Aに比べて保存安定性が著しく劣る組成物であると言わざるを得ない。

### 【0037】

従来、粘度の変化率が異なる組成物を用い、インクジェット法により微小な面

積からなる凹部内に薄膜を作製した場合、組成物の粘度の変化（率）が、形成された膜の表面形状（膜の断面プロファイル）にどのような影響を及ぼしているかについては詳細な検討がなされていなかった。そこで、本発明者は、調合30日後における粘度の変化率が異なる組成物を用いて薄膜を作製し、組成物の粘度の変化（率）が、形成した薄膜の表面形状に与える様子を調査した。

### 【0038】

図1および図2は、凹部をなす微小領域の中に、粘度の変化率の異なる3種類の組成物を用い、インクジェット法により膜（厚さ約50nm）26を形成した状態を示す模式的な断面図である。

図1および図2において、微少な面積からなる凹部を備えた基体としては、予めITOを形成した基板21上にSiO<sub>2</sub>膜からなるSiO<sub>2</sub>バンク（厚さ約100nm）24を設け、所定のエッチング処理を施すことによって、直径40μmからなる円形の凹部をなす微小領域を有するものを用いた。ゆえに、凹部の側面は、略垂直（高さ約100nm）をなし、凹部の底面はITOからなる基板21の表面が露出した状態とした。そして、さらにSiO<sub>2</sub>バンク24の表面上にのみ、アクリルからなる有機物バンク（隔壁、厚さ約2μm）28を設けた。

### 【0039】

図1は本発明に係る組成物A、すなわち粘度の変化率が調合30日後において±2%以下の組成物を用いた場合であり、図2は比較例としての組成物B、すなわち粘度の変化率が調合後において±5%を越える組成物を用いた場合である。

図1より、本発明に係る組成物Aで形成した膜26aの表面は、膜26aの中央部が平坦であると共に、SiO<sub>2</sub>バンク24の壁面と接触している膜26aの周辺部においても中央部とほぼ同一の平坦形状を作り出せることが分かる。

これに対して、粘度の変化率が調合30日後において±5%を越える組成物Bで形成した膜26bの表面は、図2に示すような2種類の断面形状をとる。調合後10日後において粘度変化率が±5%を超える組成物Bで形成した場合を図2（a）に示す。膜26bの中央部では表面が平坦をなしているが、SiO<sub>2</sub>バンク24の壁面と接する膜26bの周辺部に近づくにつれて膜26bの表面は落ち込む形状をなしている。調合後30日後において粘度変化率が±20%を超え

る組成物 B で形成した場合を図 2 (b) に示す。膜 26 c の中央部では表面が平坦をなしてはいるが、壁面と接する膜 26 c の周辺部に近づくにつれて膜 26 c の表面は盛り上がる形状をなしている。

#### 【0040】

図 1 及び図 2 の結果から、本発明者は、粘度の変化率を調合 30 日後において  $\pm 5\%$  以下とした組成物 A であれば、この組成物 A を用いて形成した膜 26 a は優れた平坦性を有することを見出した。特に、粘度の変化率を調合 30 日後において  $\pm 5\%$  以下とした組成物 A を用い、周囲に壁面を備えた微小領域内に均一な薄膜 26 a を形成すれば、作製した膜 26 a の中央部が平坦をなすと同時に、壁面と接触している膜 26 a の周辺部においても中央部と同一の平坦形状を維持できることを、本発明者は上述した実験により確認した。

#### 【0041】

このように粘度の変化率が少なく、平坦性に優れた膜を形成するのに好適な組成物 A を構成する溶媒としては、グリコール系の溶剤を含むものが挙げられる。このグリコール系の溶剤が前記溶媒に占める濃度を、重量%で、40 以上 55 以下の範囲とすることによって、上記膜の平坦性を  $\pm 20\%$  以内に収めることができる。中でも、上記グリコール系の溶剤としては、ジエチレングリコールあるいはトリエチレングリコールが好ましい。

#### 【0042】

また、粘度の変化率が少なく上記溶媒に溶解あるいは分散でき、平坦性に優れた導電性膜を形成するのに好適な組成物を構成する有機導電性材料としては、ポリチオフェン誘導体、ポリジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸との混合物、あるいはポリアニリンとポリスチレンスルホン酸との混合物が好適である。

#### 【0043】

上述した組成物を構成する溶媒は、アセチレングリコール系の界面活性剤を含むことにより、該溶媒とともに組成物を構成する有機導電性材料の分散性を向上し、さらに組成物としての表面張力を調整することができる。この分散性の向上は、インクジェット法を用いて組成物から膜を形成する場合、インクジェット用

のノズル口において組成物中の固形分が付着してノズル口が目詰まりを起こすことを防止すると共に、形成される膜を均一なものにすることができる。また、表面張力を調節できることは、ノズル口における組成物の接触角を適度な値に保つことに寄与し、これによってノズル口から吐出された組成物の飛行曲がりやを低減するので、吐出された組成物は安定して直線的に飛翔できる。さらには、基板上に吐出された組成物が適度な表面張力を持つことにより、基板上での濡れ性を制御でき、膜の平坦性を向上することができる。

#### 【0044】

上記アセチレングリコール系の界面活性剤の濃度を、重量%で、0.01以上0.1以下とすることにより、上述した凹部からなる微小領域に薄膜を形成した場合、形成した膜の平坦性を±20%以内に収めることが可能となるのでより好ましい。

#### 【0045】

また、このアセチレングリコール系の界面活性剤の沸点が、該界面活性剤とともに前記溶媒を構成する溶剤の沸点と同等もしくはそれ以下である界面活性剤は、この界面活性剤を含む組成物から形成された膜を正孔注入輸送層とした設けた有機EL素子の素子効率を高く維持し、かつ、素子寿命も延ばす作用がある。

特に、上記作用の高いアセチレングリコール系の界面活性剤として、3,5-ジメチル-1-オクチン-3-オールが挙げられる。

#### 【0046】

(有機導電性膜及びその製造方法)

本発明に係る有機導電性膜は、上述した粘度の変化率が調合30日後において±5%以下という極めて長期の安定性を備えている組成物から形成されているので、組成物の保存期間によらず、膜の平坦性を備えることができる。ゆえに、上記構成からなる有機導電性膜であれば、その膜自体が量産性に優れているという他に、形成後に余分な膜の平坦化処理などを行う工程を設ける必要が無くなるので、製造コストの大幅な削減が図れる。

#### 【0047】

また、上記構成の有機導電性膜は、組成物の保存期間によらず、優れた表面の

平坦性を備えているため、この有機導電性膜の上にさらに何らかの膜を積層して、後述するような有機EL素子や有機半導体素子などの電子デバイスを作製する場合、積層した膜の材質に依存せず積層膜も平坦化が図りやすくなる。従って、本発明に係る有機導電性膜は、複数の膜を積層して構成される電子デバイス用途に好適である。

#### 【0048】

本発明に係る有機導電性膜の製造方法は、上述した組成物を用い、インクジェット法で該組成物を塗り分けて形成する塗布工程を具備したことを特徴としている。

上述したとおり、本発明に係る組成物はその粘度の変化率が小さいという特徴を備えているので、インクジェット法でこの組成物を微細なノズル孔を通して吐出する場合、この組成物は、粘度変化に起因してノズル孔が詰まるという不具合は発生せず、ノズル孔から常に安定して吐出されるので、吐出作業の時間、該組成物の保存期間に依存せず、所望の吐出量が安定して得られる。特に、間欠的に塗り分けて膜を形成する塗布工程を用いる有機導電性膜の製造方法では、この組成物を採用することにより、その吐出量を高精度に制御できるので、膜厚の均一化が著しく図れる。

また、インクジェット法で組成物を塗り分けて形成する塗布工程を備えた有機導電性あるいは有機半導体膜の製造方法は、逐次、組成の異なる組成物をノズル孔に供給することにより、あるいは吐出する材料（組成物）毎で異なるインクジェットヘッドを用いることにより、特性の異なる膜を形成可能とする。ゆえに、この構成からなる製造方法によれば、例えば導電特性の異なる部位を基板上の所望の位置に容易に形成できる。

#### 【0049】

また、上述した有機導電性膜の製造方法は、前記塗布工程の後に、溶媒を除去するための乾燥工程を具備したことを特徴としている。

溶媒を除去するための乾燥工程を設けることにより、塗布された液体から溶媒を取り除き、平坦で緻密な構造の膜が安定して得られる。

特に、上記乾燥工程は、減圧雰囲気で行うことにより、形成された膜からの溶

媒除去の能力が向上する。そして、この減圧雰囲気、圧力が $10^{-5}$  Torr以下で、かつ、温度が略室温とすることによって、さらに短い時間で効率的に、平坦な有機導電性膜の形成が可能となる。

#### 【0050】

さらに、この有機導電性膜の製造方法は、前述した乾燥工程の後に、 $100^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で熱処理する加熱工程を具備したことを特徴としている。

乾燥工程により溶媒除去が行われた有機導電性膜に対して、 $100^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で熱処理する加熱工程を施すことで、有機導電性膜をなしている組成物に含まれていた導電性の有機導電性材料どうしをより緻密なものにさせ、下地基板（下地層）あるいは上に積層される層との密着性を向上させることができる。また、この加熱工程は、得られた有機導電性膜からは、分散または溶解させる組成物に加えてあった溶媒をより十分に除去する作用もある。

上記加熱工程における熱源として赤外線を用いることにより、有機導電性膜に熱源を接触させることなく、有機導電性膜を加熱処理することができ効率よく溶媒除去を行うこともできる。

#### 【0051】

（有機EL素子およびこれを備えた電子装置）

以下では、本発明の実施形態に係る有機EL素子と、これを備えた有機EL装置と通称される電子装置について、図3を参照して詳細に説明する。

図3は、上述した本発明に係る有機導電性膜を正孔注入輸送層として用いた有機EL素子を備えた電子装置の一例を示す要部断面図である。図3の有機EL装置は、基板1側から光を出射させる構成である基板側発光型の有機EL素子을設けた場合である。なお、図示はしないが基板12側から光を出射させる構成である封止側発光型の有機EL素子においても、本発明に係る有機導電性膜を正孔注入輸送層として利用する技術は適用できることは言うまでもない。

#### 【0052】

本発明に係る有機EL装置は、基板1と、基板1の一方の面側に設けられ一対の陽極（第1電極）3及び陰極（第2電極）9に挟持された有機EL材料からなる発光層（EL層）7と、正孔注入輸送層6と、封止基板12を備えている。



ここで、陽極 3 は透明電極であり、陰極 9 は反射電極である。また、陽極 3 は、画素となる各発光画素毎に設けられた画素電極となっている。なお、本発明に係る有機 EL 素子は、上述した陰極 9、発光層 7、正孔注入輸送層 6 及び陽極 3 から構成されてなる。

#### 【0053】

また、正孔注入輸送層 6、発光層 7 は、複数の隔壁（バンク）8 によって仕切られ、複数の分割されて水平に分散して配置されており、それぞれ画素をなしている。隔壁 8 の下には、 $\text{SiO}_2$ （酸化シリコン）4 が形成されている。また、封止基板 12 と基板 1 は接着層 11 で接着されている。そして封止基板 12 と接着層 11 によって、陰極 9、発光層 7、正孔注入輸送層 6 及び陽極 3 からなる有機 EL 素子を封止している。また、陰極 9 の封止基板 12 側は、保護層 10 によって被われている。また、基板 1 の上には、陽極 3 に流す電流を制御する TFT（Thin Film Transister：薄膜トランジスタ）2 が、有機 EL 素子の駆動回路として設けられている。

#### 【0054】

図 3 の電子装置が内蔵する有機 EL 素子は、この素子を構成する正孔注入輸送層 6 として本発明に係る有機導電性膜を用いたことを特徴としている。正孔注入輸送層 6 は、隔壁 8 で周りを囲まれた領域に形成され、平坦性な表面形状を備えた膜からなることが求められる。しかし、正孔注入輸送層 6 を本発明に係る有機導電性膜で形成しさえすれば、有機導電性膜は膜表面の中央部が平坦となるのに加え、隔壁 8 と接触する膜表面の周辺部においても該中央部と同一の平坦性を保つことができる。次いで、正孔注入輸送層 6 の上に各発光層 7 を積層して設けても、下地として機能する有機導電性膜がその周辺部でも平坦性を維持しているので、各発光層 7 も、中央部から周辺部に至るまで極めて平坦な表面形状を備えることができる。その結果、各発光層 7 から発した光は、所定の光学設計どおりに有機 EL 素子の中を進むことが可能となる。

#### 【0055】

さらに、表面平坦性に優れ、長期信頼性の高い有機導電性膜を、その中を正孔が移動する正孔注入輸送層 6 として用いた有機 EL 素子はそのものも信頼性に優

れるので、長期信頼性の高い電子装置の提供を可能とする。

#### 【0056】

基板1の形成材料としては、該有機EL装置が基板側発光型であるので、光が透過可能な透明あるいは高透過性材料、例えば、透明なガラス、石英、サファイア、あるいはポリエステル、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリエーテルケトンなどの透明な合成樹脂などが挙げられる。この場合、封止基板12の材料としては、金属のラミネートフィルムを用いてもよい。

一方、有機EL装置が封止側発光型の場合は、アルミナ等のセラミック、ステンレス等の金属シートに表面酸化などの絶縁処理を施したもの、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂などを用いることができる。陽極の背後に反射率の高い材質からなる層を設ければ、基板発光型の場合と同じ、材質の基板を用いても良い。封止基板12の材料としては、光が透過可能な透明あるいは高透過性材料を用いる。

#### 【0057】

陽極3としては、インジウム錫酸化物（ITO：Indium Tin Oxide）等からなる高透過性材料であって、仕事関数の大きい材料が好適に用いられる。正孔注入輸送層6としては、上述したように、本発明に係る組成物、すなわち、その粘度の変化率が調合30日後において±5%以下である組成物で形成された有機導電性膜が望ましい。

発光層7の形成材料としては、蛍光性高分子や低分子の有機発光色素、あるいは、低分子色素を高分子に分散させたもの、すなわち各種の蛍光物質や燐光物質などの発光物質が使用可能である。発光物質となる共役系高分子の中ではアリーレンビニレン又はポリフルオレン構造を含むものなどが特に好ましい。低分子発光体では、例えばナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、ペリレン誘導体、ポリメチン系、キサテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキノリンおよびその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエン誘導体等、または特開昭57-51781、同59-194393号公報等に記載されている公知のものが使用可能である。陰極9としては、リチウム（Li）、カルシウム（Ca）、マグネシウム（Mg）やこれらのフッ化物、アルミニウム（Al）、金（Au）、銀（Ag）等からなる金属電極が好ましい。

## 【0058】

なお、陰極 9 と発光層 7 との間に、必要に応じて電子輸送層や電子注入層を設けてもよい。

また、図示しないが、本実施形態の有機 EL 装置はアクティブマトリクス型であり、実際には複数のデータ線と複数の走査線とが格子状に基板 1 に配置される。この有機 EL 素子は、データ線や走査線に区画されたマトリクス状に配置された各画素毎に、スイッチングトランジスタやドライビングトランジスタ等の駆動用 T F T を介して接続されている。そして、このデータ線や走査線を介して駆動信号が供給されると電極間に電流が流れ、有機 EL 素子の発光層 7 が発光して、その画素が点灯する。

## 【0059】

(有機 EL 素子およびこれを備えた電子装置の製造方法)

以下では、本発明の実施形態に係る有機 EL 装置の製造方法について、図 3 に参照して説明する。図 3 は、本発明の実施形態に係る有機 EL 装置を示す要部断面図である。

まず、有機 EL 素子の駆動回路として機能する T F T 2 が設けられた基板 1 の上に、インジウム錫酸化物 ( I T O ) などを形成して陽極 3 を設ける。次いで、その基板 1 の上に S i O <sub>2</sub> バンク 4 を設ける。

## 【0060】

次に、S i O <sub>2</sub> バンク 4 の上に、樹脂からなる隔壁 8 を設ける。そして、S i O <sub>2</sub> バンク 4 で囲まれた領域であって陽極 3 の上となる領域に、S i O <sub>2</sub> バンク 4 より薄い膜厚からなる正孔注入輸送層 6 を設ける。さらに、隔壁 8 で囲まれた領域であって S i O <sub>2</sub> バンク 4 及び正孔注入輸送層 6 の上となる領域に発光層 7 を設ける。

次いで、有機物バンクからなる隔壁 8 及び発光層 7 の上面を被うように、陰極 9 を設ける。

上記工程により、有機 EL 素子を構成する陰極 9、発光層 7、正孔注入輸送層 6 及び陽極 3 が製造される。

## 【0061】

次いで、有機EL素子を構成する陰極9の上面に保護層10を設ける。さらに、保護層10の上及び有機EL素子の上に接着剤を塗布し、その接着剤の上に封止基板12を圧着するなどして、接着層11を形成するとともに封止基板12を取り付ける。

以上の工程により、本発明に係る有機EL素子とその駆動回路とを備えた電子装置（有機EL装置）が製造される。

上述した製造工程において用いる各層の作製法としては、いかなる薄膜の作製方法を用いても構わないが、少なくとも正孔注入輸送層6および発光層7は、インクジェット法によって膜を作製するのが好ましい。

#### 【0062】

図4は、インクジェット法で正孔注入輸送層6を作製する前の基板の構造を示す模式的な断面図である。図4において、1は基板、3は陽極、4はSiO<sub>2</sub>バンク、8は有機物からなる隔壁バンクである。従って、陽極、バンクに囲まれた領域が画素領域に対応する。

図5～図8は、本発明の実施形態に係る有機EL装置の製造方法の一工程を示す模式的な断面図である。ここでは、正孔注入輸送層6と発光層7をインクジェット法で作製する際の手順を詳細に示す。

図5は、正孔注入輸送層6を作製する前の基板の状態を示す模式的な断面図である。インクジェットヘッド14のノズル口15から、正孔注入輸送層6を形成するための組成物6aが、SiO<sub>2</sub>バンク4および有機物からなる隔壁バンク8で周囲を囲われた陽極3の表面に向かって吐出された状態をしめす。吐出前の工程として、陽極3表面ならびにSiO<sub>2</sub>バンク表面は親インク性に、有機物隔壁バンク8表面は撥インク性になるような、表面処理が施されている。その表面処理法としては、O<sub>2</sub>プラズマ処理とCF<sub>4</sub>プラズマ処理を大気圧下で連続処理して行った。

#### 【0063】

図6は、一つの画素内に組成物6が塗布され、乾燥後、正孔注入輸送層6が形成した状態を示す模式的な断面図である。組成物6aが、有機導電性材料と少なくとも1種以上の溶媒から構成されてなり、粘度の変化率が調合30日後におい

て±5%以下であることから、調合後の経過時間によらず形成された正孔注入輸送層6は、その膜表面の周辺部が接触するSiO<sub>2</sub>バンク4に近傍においても、膜表面の中央部と同一の平坦な形態をとる。

図7は、正孔注入輸送層6上に積層して発光層7を形成するための組成物7aが画素内に塗布された状態を示す模式的な断面図である。

#### 【0064】

図8は、正孔注入輸送層6上に塗布された発光層用組成物7aを乾燥することにより発光層7が形成され、発光層7と有機物バンク（隔壁）8とを覆うように陰極9が設けられ、さらに陰極9上に封止層13を設けた状態を示す模式的な断面図である。ここで、封止層13とは、図3に示す保護層10、接着層11及び封止基板12をまとめて呼ぶときの名称である。

図6に示すように、保存安定性に優れた正孔注入輸送用組成物を用い、インクジェット法で正孔注入輸送層6を作製すると、バンク4、8で囲まれた微小領域に精度よく、平坦面性の優れた薄膜を形成できる。また、インクジェット法で作製した正孔注入輸送層6を有する有機EL素子は、素子寿命が大きく伸びるという作用効果もある。

#### 【0065】

表1に示した2種類の組成物Aと組成物Bを用いて形成された正孔注入輸送層6を、発光層は積層せず、陰極と陽極で挟んだ構造の素子を作製し、その素子の抵抗値を、インク調合後の経時変化として調べた。表3は、調合後、当日、10日後、20日後、30日後経過した組成物を用いて素子を作製し、抵抗値を測定した結果を示す。

上記素子の構成は、下から順に、ITOからなる陽極、組成物A又はBからなる正孔注入輸送層、A1からなる陰極、の構造とした。その際、基板としては図4に示したのと同じものを用いた。

組成物Aおよび組成物Bから正孔注入輸送層6を形成する方法としてはインクジェット法を用いた。

表3において、素子Aとは正孔注入輸送層6が組成物Aで形成されたものであり、素子Bとは正孔注入輸送層6が組成物Bで形成されたものを意味する。なお

、表3の経過日数において、0日とはインク調合当日の組成物を用いて素子を作製し、抵抗を測定したことを表す。

【0066】

【表3】

	インクを調合してからの経過日数			
	0	10	20	30
素子A	$1.5 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-5}$	$1.9 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-5}$
素子B	$1.5 \times 10^{-5}$	$3.0 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{-6}$	$4.5 \times 10^{-7}$

【0067】

表3から明らかなように、本発明に係る組成物Aからなる正孔注入輸送層6を備えた素子Aは、組成物調合20日後であっても調合直後（0日）の抵抗値と殆ど変わらない数値を示し、この傾向は素子作製30日後でも維持されることが確認された。

一方、従来の組成物Bからなる正孔注入輸送層6を備えた素子Bは、組成物調合10日後の抵抗値が既に作製直後（0日）の2倍に増加した。そして、組成物調合20日後の抵抗値は10倍となり、30日後には100倍を越えるほどの変化が認められた。

【0068】

以上の結果から、本発明に係る組成物Aを用いた正孔注入輸送層6を備えた素子Aは、従来の組成物Bを用いた素子Bに比べて抵抗値の長期安定性に優れることがわかった。ゆえに、本発明に係る組成物Aを正孔注入輸送層6に利用した素子Aは、素子Bと比較して、組成物の保存期間によらず、安定した導電特性を有することができる。

また、本発明者は、さらに、組成物Aから形成した正孔注入輸送層6および組

成物Bから形成した正孔注入輸送層6の上に、それぞれ青色発光層7をインクジェット法により積層して、有機EL素子A' およびB' を作製し、この2つの素子A' , B' の素子寿命を調査した。ここで、素子寿命とは、素子に一定の電流を流し続けた際に、素子の発光輝度が半減するまでに要した時間を指す。その結果、素子A' は素子B' 比べて平均2.5倍もの素子寿命を有することがわかった。この素子Aの著しい長寿命化は、上述した組成物の長期安定性を実現できる組成にした効果であると判断される。

#### 【0069】

本発明に係る組成物を構成する溶媒が、グリコール系の溶剤を含むことにより、上述した組成物の粘度の変化率を大幅に低減し、安定した組成物とすることができる。以下では、そのグリコール系の溶剤が前記溶媒に占める濃度に、いかなる最適値があるのかについて調べた結果について述べる。

まず、グリコール系の溶剤としてジエチレングリコール（沸点245℃）を用い、ジエチレングリコールからなる溶剤が溶媒に占める濃度を、重量%で、0、15、30、40、45、50、55、60とした組成物Aを予め用意した。次いで、これら濃度の異なる組成物Aからなる正孔注入輸送層6を備えた素子Aを、それぞれ複数個作製した。ここで、例えば、ジエチレングリコールからなる溶剤が溶媒に占める濃度が、重量%で、45とした場合の素子Aは、素子A（45）と表記する。括弧内の数字が0の場合は、溶媒がジエチレングリコールを含まない場合である。

#### 【0070】

表4には、ジエチレングリコール濃度（単位は重量%）を変えて作製した素子Aにおける画素内平坦性、膜プロファイル、及び組成物の吐出性を調べた結果を纏めて示した。

ここで、画素内平坦性とは、正孔注入輸送層6をなす膜の表面における最高（最厚）地点と最低（最薄）地点との距離が、正孔注入輸送層6をなす膜の厚さに占める割合（単位は±%）を表す。画素内平坦性が評価不能な場合は×印で示した。膜プロファイルとは、膜を断面方向から見た際に、膜表面が凸型、平ら、凹型かを記号で表した。実際の膜厚（断面プロファイル）測定は、触針式の段差計

を用いて測定した。吐出性とは、かかる組成物 A をインクジェット法でノズル口から吐出する際に、目詰まりが生じたか否か、吐出した組成物が曲がることなく直線的に飛翔したか否かを示す指標である。2 項目とも良好な場合は○印、1 項目のみ良好な場合は△印、2 項目とも芳しくない場合は×印で表す。

【0071】

【表 4】

ジエチレングリコール濃度	0	15	30	40	45	50	55	60
画素内平坦性	×	>50	40	20	18	15	15	25
膜プロファイル	凸	凸	凸	少凸	少凸	平ら	平ら	凹
吐出性	○	○	○	○	○	○	○	○

【0072】

表 4 の結果から、ジエチレングリコールからなる溶剤が溶媒に占める濃度を、重量%で、40 以上 55 以下の範囲とすることによって、画素内平坦性は±20 以内に抑えることができ、膜プロファイルはおおよそ平らな膜が得られ、加えて吐出性も良好となることがわかった。

【0073】

また、本発明に係る組成物を構成する溶媒は、グリコール系の溶剤に加えて、アセチレングリコール系の界面活性剤を含むことにより、その分散性をより良くし、表面張力を低くすることができる。以下では、そのアセチレングリコール系の界面活性剤の濃度（重量%）に、いかなる最適値があるのかについて調べた結果について述べる。

表 5 には、アセチレングリコール系の界面活性剤の一例として、3, 5-ジメチル-1-オクチン-3-オール（AIR PRODUCTS 製、商品名 SF61、沸点 160℃、以下では SF61 と呼ぶ）を用いて作製した青色発光素子 A'



における素子効率、素子寿命および画素内平坦性を調べた結果を纏めて示した。  
 なお、グリコール系の溶剤としてはジエチレングリコールを用い、その濃度は50重量%に固定した。

#### 【0074】

素子効率とは、単位電流あたりの輝度（カンデラ／アンペア）であるが、ここではSF61の濃度が0%の時に得られた数値を1とした相対値で表す。素子寿命とは、素子に一定の電流を流し続けた際に、素子の発光輝度が半減するまでに要した時間を指すが、ここではSF61の濃度が0%の時に得られた数値を1とした相対値で表す。画素内平坦性とは、正孔注入輸送層6をなす膜の表面における最高（最厚）地点と最低（最薄）地点との距離が、正孔注入輸送層6をなす膜の厚さに占める割合（単位は±%）を表す。画素内平坦性が評価不能な場合は×印で示した。

#### 【0075】

【表5】

SF61の濃度	0	0.01	0.05	0.1	0.5
素子効率	1.0	1.0	1.2	1.05	1.2
素子寿命	1.0	1.0	1.0	1.1	0.8
画素内平坦性	>50	20	15	15	25

#### 【0076】

表5から、SF61の濃度を、0.01以上0.1以下とすることで、画素内平坦性を±20以内に抑えることができ、良好な素子効率と素子寿命を備えた素子特性が得られることがわかった。

次いで、表6には、アセチレングリコール系の界面活性剤の他の一例として、3,5-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジチオール（AIRPRODUCT

S 製、商品名 S F 8 2 W、沸点 2 2 0 ℃、以下では S F 8 2 W と呼ぶ) を用いて作製した青色発光素子 A' における素子効率、素子寿命および画素内平坦性を調べた結果を纏めて示した。他の作製条件は、表 5 と同様とした。

## 【0077】

【表 6】

S F 8 2 W の濃度	0	0.01	0.05	0.1	0.5
素子効率	1.0	1.1	1.0	0.9	0.7
素子寿命	1.0	0.9	0.95	0.9	0.7
画素内平坦性	>50	20	15	10	10

## 【0078】

表 6 から、S F 8 2 W の濃度を、0.01 以上 0.1 以下とすることで、良好な素子効率と素子寿命を備えたまま、画素内平坦性を ±20 以内に抑えることができることがわかった。S F 8 2 の場合、濃度を上げると、平坦性は良くなるが、素子特性が悪くなってしまう。

上述した表 5 と表 6 の 2 つの結果から、本発明に係る組成物を構成する溶媒は、グリコール系の溶剤に加えて、アセチレングリコール系の界面活性剤を含むことにより、その分散性が良くなると共に、そのアセチレングリコール系の界面活性剤の濃度（重量%）を、0.01 以上 0.1 以下とすることによって、素子効率と素子寿命は界面活性剤を加えなかったときの状態を保ちながら、作製した画素内平坦性を大幅に改善できることが見いだされた。

## 【0079】

また、S F 6 1（沸点 160 ℃）や S F 8 2 W（沸点 220 ℃）に代えて、ジエチレングリコール（沸点 245 ℃）より高い沸点を有する界面活性剤 S 104（AIR PRODUCTS 社製）を用いて作製した有機 EL 素子 C は、上記の素

子 A' に比べて、素子効率が 20% 低下し、素子寿命も 30% 短くなることが明らかとなった。

この結果から、前述したアセチレングリコール系の界面活性剤の沸点は、この界面活性剤とともに前記溶媒を構成する溶剤の沸点と同等もしくはそれ以下であることが好ましいと本発明者は判断した。

#### 【0080】

(有機半導体素子)

図 9 は、本発明に係る有機半導体素子の一例を示す模式的な断面図である。

図 9 に示す構成からなる有機半導体素子は、基板 901 上にゲート電極 902 が形成されている。また、基板 901 上にはゲート電極 902 を覆った状態で高誘電率の絶縁体からなるゲート絶縁膜 903 が形成され、このゲート絶縁膜 903 の上にはチャネル 904 が形成されている。そして、チャネル 904 の上にはソース電極 905 およびドレイン電極 906 が形成されることにより、薄膜トランジスタとなる有機半導体素子が得られる。本実施例では、三つの電極、すなわち、ゲート電極 902、ソース電極 905 およびドレイン電極 906 を、本発明に係わる組成物からインクジェット法により作製した。

#### 【0081】

上述したように、本発明に係る電極は優れた平坦性を備えているので、この有機導電性膜で形成されている電極の中を移動する電子や正孔は、その移動を極めて安定に行うことができる。すなわち、上記三つの電極では安定した通電状態が長期にわたって維持できることから、長期信頼性の高い有機半導体素子の提供が可能となる。

#### 【0082】

なお、図 9 では、集積回路を構成する導電部位のうち、ゲート電極 902、ソース電極 905 およびドレイン電極 906 を本発明に係る組成物から作製された有機導電性膜を用いたが、チャネル 904 にも本発明に係わる有機半導体膜を利用しても構わない。また、図示はしていなが、このような薄膜トランジスタ間を繋ぐ配線として、この有機導電性膜を用いてもよいことは言うまでもない。

#### 【0083】

本発明に係る有機半導体素子の製造方法は、上述した有機導電性膜を用いて集積回路を構成する導電部位のうち、ソース、ドレイン、ゲートおよび／又は配線を形成する方法がインクジェット法であることを特徴としている。

この構成からなる有機半導体素子の製造方法であれば、インクジェット法という簡便な方法で、機能性膜をパターン製膜できる方法であることから、上述した長期信頼性の高い有機半導体素子を形成する際に、従来の製造法では必ず使用しなければ膜が形成できなかった大掛かりな真空プロセス、フォトリソプロセスを使う必要がない。

したがって、本発明に係る有機半導体素子の製造方法は、有機半導体素子の製造コストを大幅に低減できるので、安価な有機半導体素子の提供に強く貢献できる。

#### 【0084】

(電子機器)

以下では、上述した有機EL装置からなる電子装置を備えた電子機器の例について説明する。

図10は、携帯電話の一例を示した斜視図である。図10において、1000は携帯電話本体を示し、1001は上記の有機EL装置（電子装置）を用いた表示部を示している。

#### 【0085】

図11は、腕時計型電子機器の一例を示した斜視図である。図11において、1100は時計本体を示し、1101は上記の有機EL装置（電子装置）を用いた表示部を示している。

#### 【0086】

図12は、ワープロ、パソコンなどの携帯型情報処理装置の一例を示した斜視図である。図12において、1200は情報処理装置、1202はキーボードなどの入力部、1204は情報処理装置本体、1206は上記の有機EL装置（電子装置）を用いた表示部を示している。

#### 【0087】

図10から図12に示す電子機器は、上記実施形態の有機EL装置（電子装置

）を備えているので、表示部における輝度が長期にわたって安定であることから、長期信頼性の高い電子機器の提供が可能となる。また、これらの電子機器が、上述した有機半導体素子も搭載することにより、電子機器はその製造コストを下げる事が可能となる。

#### 【0088】

なお、本発明の技術範囲は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能であり、実施形態で挙げた具体的な材料や層構成などはほんの一例に過ぎず、適宜変更が可能である。

#### 【0089】

例えば、上記実施形態の有機EL装置では、陽極3を画素電極として、陰極9を対向電極とした構成としたが、陰極9を画素電極として、陽極3を対向電極とした構成としてもよい。

#### 【0090】

##### 【発明の効果】

以上の説明で明らかなように、本発明に係る組成物は、有機導電性材料と少なくとも1種以上の溶媒から構成されてなり、粘度の変化率が調合30日後において±5%以下とした構成を備えているので、組成物を調合してから経過した時間に依存せず、この組成物から常に表面平坦性、安定性に優れた有機導電性膜を形成することができる。

#### 【0091】

上記構成の組成物は、その粘度の変化率が小さいことから、長期保存性に優れるとともに、量産により低コスト化が望めるので、組成物単体としての販売が可能であり、広い産業分野に貢献できる。

#### 【0092】

高価な真空プロセス用の装置を必要としないインクジェット法で、上記組成物から有機導電性膜を形成しても、上記平坦性な膜が安定して製造できるので、本発明に係る有機導電性膜の製造方法により有機導電性膜を安価に提供することも可能となる。

**【0093】**

特に、本発明に係る有機導電性膜の製造方法では、上述した粘度の経時変化が少ない組成物を用い、インクジェット法で該組成物を塗り分けて形成する塗布工程を採用することによって、周囲を壁面で囲まれた微小領域に膜を形成する場合でも、形成された膜の表面形状は、壁面と接する膜の周辺部においても膜の中央部と同一の平坦面を容易に作製できる。

**【0094】**

ゆえに、この有機導電性膜を用いて、有機EL素子を構成する正孔注入輸送層を作製すると、輝度が半減するまでの素子寿命が長い有機EL装置（電子装置）を提供できる。

**【0095】**

また、上記の有機導電性膜を用いて、集積回路を構成する導電部位のうち、ソース、ドレイン、ゲートおよび／又は配線を形成することによって、これらの導電部位を移動する電子や正孔がよりスムーズに流れることが可能となるので、長期信頼性に優れた有機半導体素子の提供が可能となる。

**【0096】**

さらには、上述した有機EL装置や有機半導体素子を備えた電子機器であれば、その機能が長期にわたって持続するので、電子機器はこの電子機器を搭載しさえすれば、長期信頼性を大幅に改善できる。

**【図面の簡単な説明】**

**【図1】** 本発明の実施形態に係る組成物Aを用いて形成した有機導電性膜の模式的な断面図である。

**【図2】** 本発明の実施形態に係る組成物Bを用いて形成した有機導電性膜の模式的な断面図である。

**【図3】** 本発明の実施形態に係る有機EL素子を備えた電子装置の一例を示す要部断面図である。

**【図4】** 本発明の実施形態に係る有機EL素子を構成する基板の構造を示す模式的な断面図である。

**【図5】** 本発明の実施形態に係る有機EL装置の製造方法の一工程を示す

模式的な断面図である。

【図 6】 本発明の実施形態に係る有機 E L 装置の製造方法の他の一工程を示す模式的な断面図である。

【図 7】 本発明の実施形態に係る有機 E L 装置の製造方法の他の一工程を示す模式的な断面図である。

【図 8】 本発明の実施形態に係る有機 E L 装置の製造方法の他の一工程を示す模式的な断面図である。

【図 9】 本発明の実施形態に係る有機半導体素子の一例の概略構成を示す側断面図である。

【図 1 0】 本実施形態の電子装置を備えた電子機器の一例を示す斜視図である。

【図 1 1】 本実施形態の電子装置を備えた電子機器の他の一例を示す斜視図である。

【図 1 2】 本実施形態の電子装置を備えた電子機器の他の一例を示す斜視図である。

【符号の説明】

- 1 基板、
- 2 T F T、
- 3 陽極、
- 4、2 4 S i O<sub>2</sub> バンク、
- 6 正孔注入輸送層、
- 6 a 正孔注入輸送層用の組成物、
- 7 発光層、
- 7 a 発光層用の組成物、
- 8、2 8 有機バンク（隔壁）、
- 9 陰極、
- 1 0 保護層、
- 1 1 接着層、
- 1 2 封止基板、

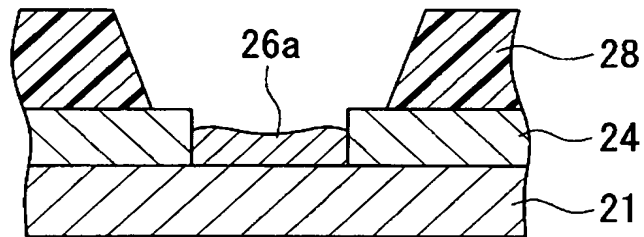
- 1 3 封止層、
- 1 4 インクジェットヘッド、
- 1 5 ノズル口、
- 2 1 基板、
- 2 6 a 組成物 A、
- 2 6 b、2 6 c 組成物 B、
- 9 0 1 基板、
- 9 0 2 ゲート電極、
- 9 0 3 ゲート絶縁膜、
- 9 0 4 チャネル
- 9 0 5 ソース電極、
- 9 0 6 ドレイン電極、
- 1 0 0 0 携帯電話本体、
- 1 0 0 1、1 1 0 1、1 2 0 6 電子装置を用いた表示部、
- 1 1 0 0 時計本体、
- 1 2 0 0 情報処理装置、
- 1 2 0 2 入力部、
- 1 2 0 4 情報処理装置本体。



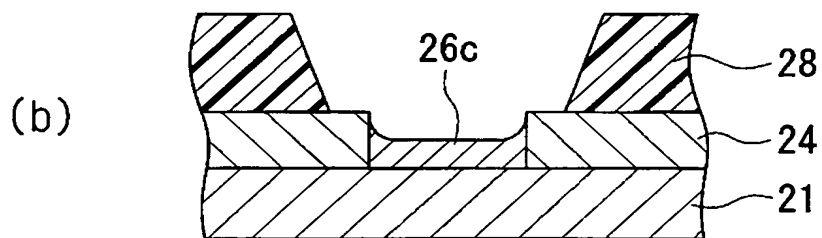
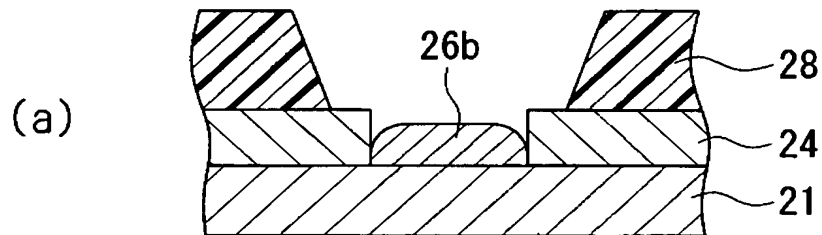
【書類名】

図面

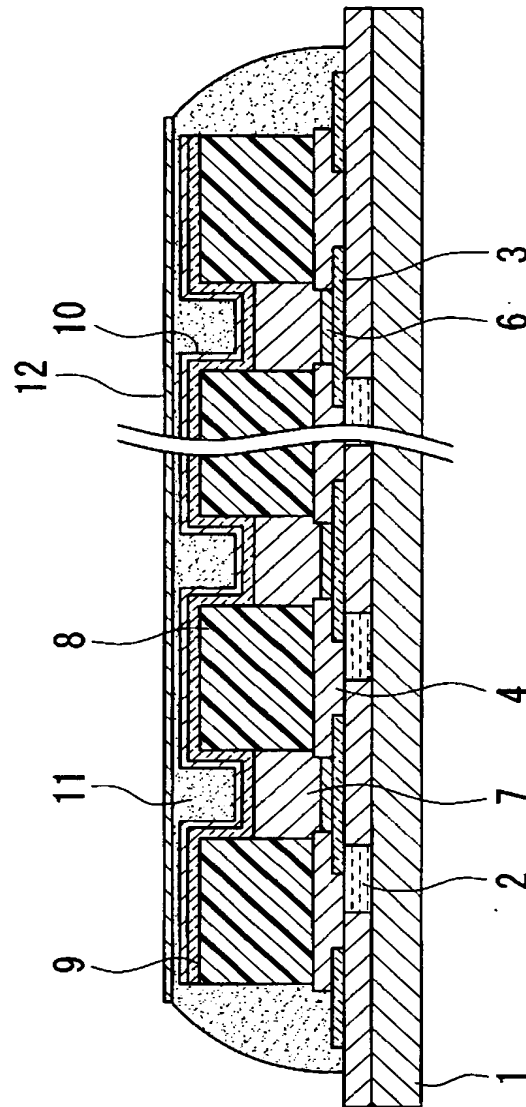
【図 1】



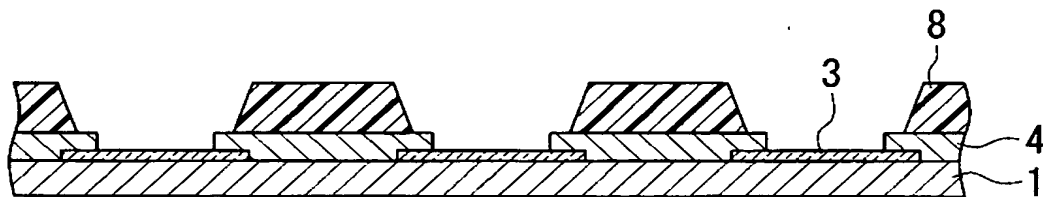
【図 2】



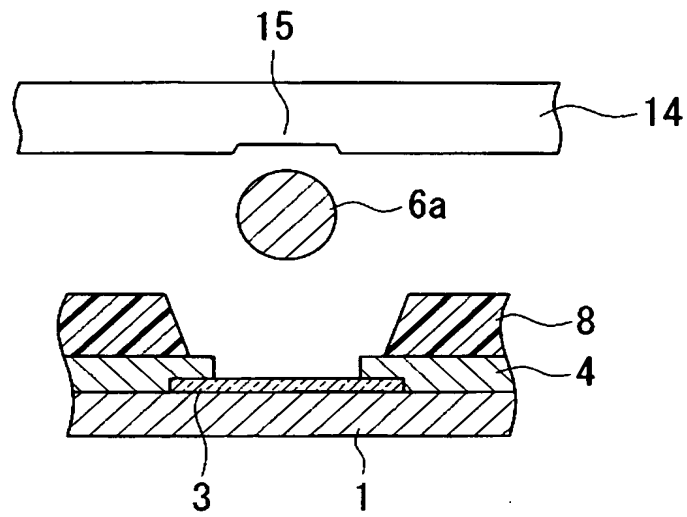
【図 3】



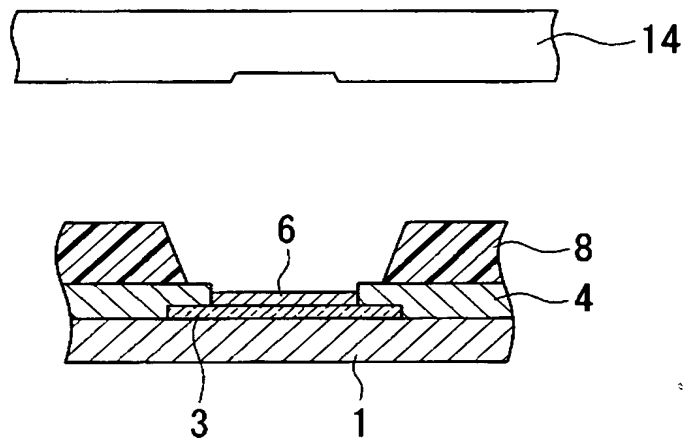
【図 4】



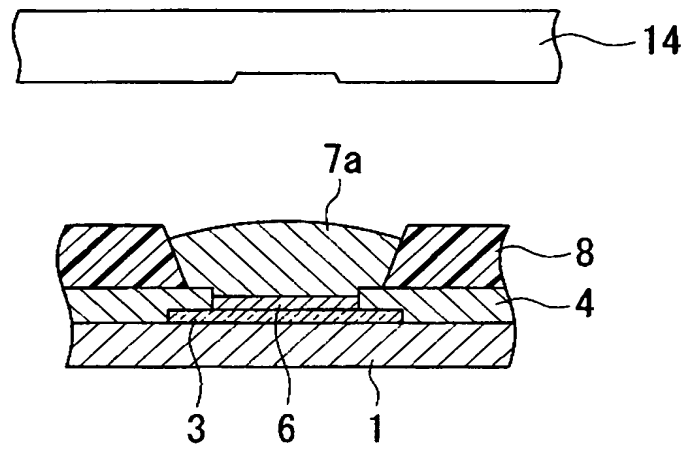
【図 5】



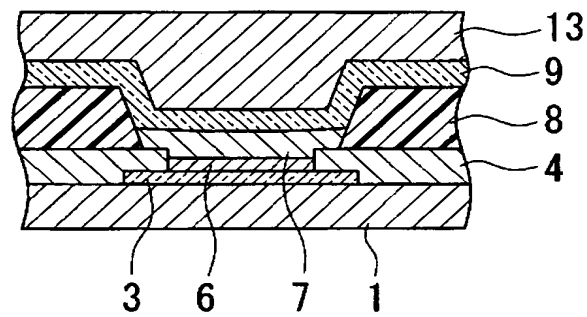
【図 6】



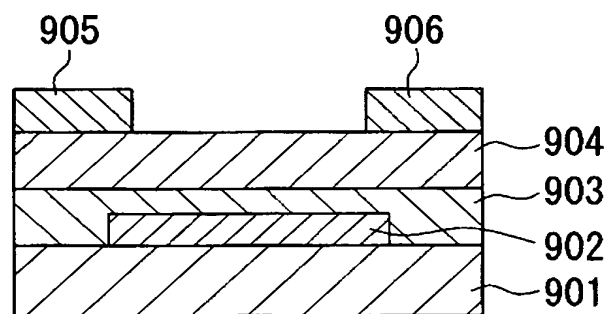
【図 7】



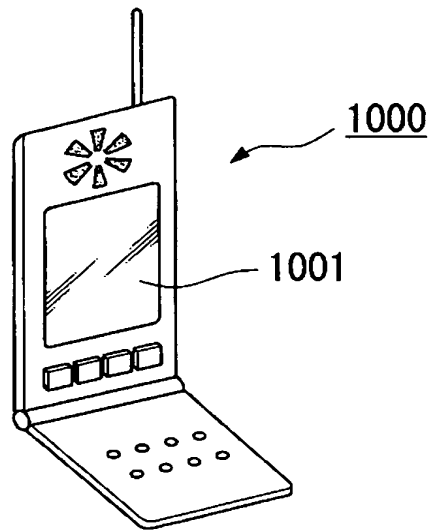
【図 8】



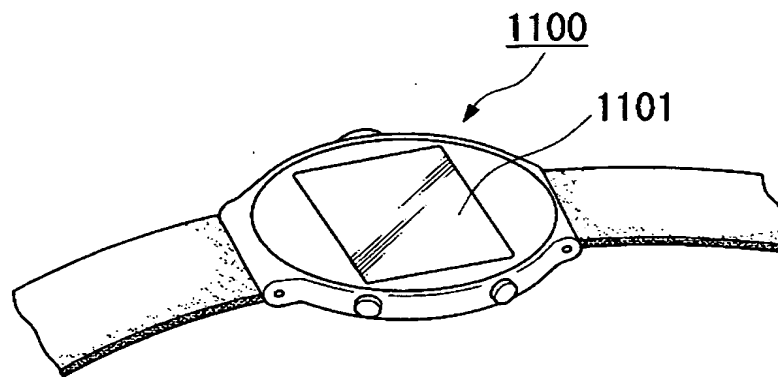
【図 9】



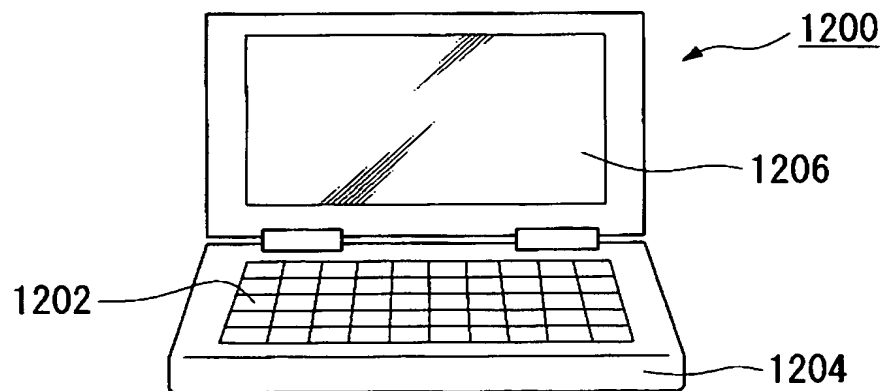
【図 10】



【図 11】



【図 12】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 インクジェット法で形成した膜の表面形状の平坦化ならびに特性の安定性を図るため、経時変化の少ない粘度を備えた組成物とこれを用いた有機導電性膜を提供する。

【解決手段】 本発明に係る組成物は、有機導電性材料と少なくとも 1 種以上の溶媒から構成されてなり、粘度の変化率が調合 3 0 日後において  $\pm 5 \%$  以下であることを特徴としている。この溶媒は、グリコール系の溶剤を含むことが好ましい。本発明に係る有機導電性膜は、この構成からなる組成物から形成されたことを特徴としている。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 2 6 5 6 3
受付番号	5 0 2 0 1 1 5 1 6 2 5
書類名	特許願
担当官	工藤 紀行 2 4 0 2
作成日	平成 1 4 年 8 月 1 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】 000002369

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号

【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】 100089037

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ  
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【代理人】

【識別番号】 100064908

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ  
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100110364

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ  
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 実広 信哉

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 2 6 5 6 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 3 6 9 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号

氏 名

セイコーエプソン株式会社